

103
add C
1,5-8

JP2001-027809 A

WPI-Abstract

NOVELTY - A chemical amplification type positive resist contains a polyhydroxystyrene base resin having t-BOC protective groups, an agent generating a photo-acid and additionally a phthalic acid derivative as a plasticizer.

DETAILED DESCRIPTION - A chemical amplification type positive resist contains a polyhydroxystyrene base resin having t-BOC protective groups, an agent generating a photo-acid and additionally a phthalic acid derivative as a plasticizer. Preferably, the resin has a weight average molecular weight of 8,000-30,000. Preferably, the blend ratio is 1-10 parts weight of the photo-acid-generating agent and 1-10 parts weight of the plasticizer 100 parts weight of the resin.

USE - Especially suitable for the KrF excimer layer.

ADVANTAGE - The resist prevents occurrence of T-shaped patterns and improves the resolution by 10% or more. The dissolving rate of exposed portions can be increased by choosing the type and the addition amount of the plasticizer, resulting in high dissolving contrast. It provides rectangular resist patterns with 10% or more improved dimensional precision.

di-2-ethylhexyl
phthalate

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-27809

(P2001-27809A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	願別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-199273

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 井谷 俊郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100082935

弁理士 京本 直樹 (外2名)

Fターム (参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AA11 AB15

AB16 AC08 AD03 BE00 BE07

BE10 BG00 CB17 CB41 CB56

CC05

(54) 【発明の名称】 化学増幅系ポジ型レジスト

(57) 【要約】

【課題】 t-BOC基を保護基とするポリヒドロキシシチレン樹脂をベース樹脂とする化学増幅系ポジ型レジストの解像性とドライエッチング耐性を向上する。

【解決手段】 少なくとも t-BOC基を保護基とするポリヒドロキシシチレン樹脂のベース樹脂と光酸発生剤を含有する化学増幅系ポジ型レジストにおいて、フタル酸誘導体を可塑剤として添加する。

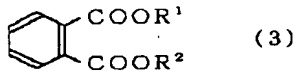
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも t -BOC基を保護基とするポリヒドロキシスチレン樹脂のベース樹脂と光酸発生剤を含有する化学増幅系ポジ型レジストにおいて、フタル酸誘導体を可塑剤として添加したことを特徴とする化学増幅系ポジ型レジスト。

【請求項2】 前記ポリヒドロキシスチレン樹脂の重量平均分子量が8,000~30,000である請求項1記載の化学増幅系ポジ型レジスト。

【請求項3】 前記フタル酸誘導体が下記式3で表される請求項1記載の化学増幅系ポジ型レジスト。

【化1】



(上式において、 R^1 、 R^2 は炭素数1~11の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 は同じものでも、異なったものでもよい。)

【請求項4】 前記光酸発生剤としてトリフェニルスフォニウム・トリフロロメタンスルホン酸、オニウム塩、トリフェニルスルフォニウムヘキサアンチモン、ジスルフォニルジアソメタンから選ばれた一つを使用した請求項1記載の化学増幅系ポジ型レジスト。

【請求項5】 前記ベース樹脂100重量部に対して、前記光酸発生剤が1~10重量部、前記可塑剤1~10重量部である請求項1記載の化学増幅系ポジ型レジスト。

【請求項6】 前記ベース樹脂が高分子量の t -BOC基を保護基とするポリヒドロキシスチレン樹脂と低分子量の t -BOC基を保護基とするポリヒドロキシスチレン樹脂の混合からなることを特徴とする請求項1記載の化学増幅系ポジ型レジスト。

【請求項7】 前記高分子量のポリヒドロキシスチレン樹脂の重量平均分子量が8,000~30,000であり、前記低分子量のポリヒドロキシスチレン樹脂の重量平均分子量400~6,000である請求項6記載の化学増幅系ポジ型レジスト。

【請求項8】 前記高分子量のポリヒドロキシスチレン樹脂100重量部に対して前記低分子量のポリヒドロキシスチレン樹脂を5~20重量部添加した請求項6記載の化学増幅系ポジ型レジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は化学増幅系レジストに関し、特にKrFエキシマレーザー用化学増幅系レジストにおいて、溶解コントラストを大きくすることにより解像性を向上させ、かつドライエッチング耐性を向上できる化学増幅系レジストに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の光リソグラフィでは、その露光光

にg線(436nm)、i線(365nm)を用いたもので、そのレジストとしては、ベース樹脂にノボラック樹脂を用い、感光剤にナフトキノンジアジドを用いた溶解抑制型ポジ型レジストが主流であった。しかしより微細化に有利な遠紫外光であるエキシマレーザー光(248nm、193nm等)を用いたリソグラフィが必要となり、そのレジストとしては従来のg線、i線用レジストでは光吸収が大きすぎ、良好なレジストパターンが得られず、また感度も大幅に増大するという状況であった。しかし光酸発生剤から発生する酸触媒の増感反応を利用した化学増幅系レジストが考案され、短波長リソグラフィ用レジスト、また高感度が要求される電子線リソグラフィ用レジストとして主流となりつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 化学増幅系レジストとしては、特に保護型ポリヒドロキシスチレン樹脂と光酸発生剤から成る2成分系ポジ型レジスト(例えば、特開平4-44045号公報)やこれに保護型ビスフェノールA等を溶解抑制剤として添加した3成分系ポジ型レジストが提案されている。

【0004】 一般に化学増幅系レジストの解像性を向上させるためには、現像液に対する露光部と未露光部の溶解コントラストを大きくする必要がある。このために、従来提案されている化学増幅系レジストではベース樹脂の保護型ポリヒドロキシスチレンの保護基(例えば t -BOC基(ターシャリーブトキシカルボニル基))の量を大きくする、すなわち樹脂保護率を大きくし、未露光部の溶解速度を小さくして、溶解コントラストを大きくし解像度を向上させるのが一般的であった。

【0005】 しかし、樹脂保護率を大きくした場合、保護基が疎水性であることと、露光によって発生した酸がレジスト膜表面領域で消失あるいは空気中の塩基で中和されて失活し、後のPEB(Post Exposure Bake)処理で可溶化反応が進行しないために表面難溶化層が発生する。その結果、図4に示すように、ウェハ401上の現像後得られるレジストパターン402はT型形状になり、解像性、焦点深度、また寸法精度が損なわれるという問題点がある。

【0006】 この問題点を解決する方法として、従来より、いくつかの方法が提案されている。例えば特開平4-369211号公報にはPEB処理の雰囲気を窒素ガス等の不活性ガスに置換し酸失活を防止する方法が開示されており、また、他の方法として、形成された表面難溶化層を薄く取り除く方法が提案されている。

【0007】 これらの従来技術は工程が複雑になるために、 t -BOC基で保護されたポリヒドロキシスチレン樹脂と酸発生剤を含む化学増幅系レジスト表面にそれと相溶性のない水溶性高分子樹脂を塗布することにより、レジスト膜中に発生した酸を空気中の酸素ガスや炭酸ガスから保護し、酸失活を防止する方法(例えば特開平4

-204848号公報)が提案されている。

【0008】しかし、このレジスト表面に保護膜を塗布し酸失活を防止する方法では、レジスト表面での酸失活の防止に対してはその効果は不十分で、また露光後PEB処理までの間にレジスト表面から酸が消失した場合、この方法では表面難溶化層の形成は防止することができず、現像後のレジストパターン形状はT型形状になりやすいという問題がある。

【0009】特に微細パターン形成に対しては、このような表面難溶化層に起因するフォトリソレジストパターンの形状劣化、解像性、焦点深度、寸法精度の劣化は致命的である。したがって、レジスト材料自身の改良が必要である。

【0010】本発明の目的は、上記のポリヒドロキシステレン樹脂を主成分とする化学増幅系レジストの課題を解決したポジ型レジストを提供することにある。

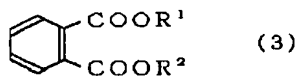
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともt-BOC基を保護基とするポリヒドロキシステレン樹脂のベース樹脂と光酸発生剤を含有する化学増幅系ポジ型レジストにおいて、フタル酸誘導体を可塑剤として添加したことを特徴として構成される。

【0012】前記ポリヒドロキシステレン樹脂としては重量平均分子量は8,000~30,000のものを使用でき、また前記フタル酸誘導体としては下記式3で表されるものを使用できる。

【0013】

【化2】



【0014】(上式3中、R¹、R²は炭素数1~11の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、R¹、R²は同じものでも、異なったものでもよい)。

【0015】上記フタル酸誘導体の可塑剤の好ましい添加量は、前記ベース樹脂100重量部に対して、1~10重量部である。

【0016】上記の本発明の光酸発生剤としてトリフェニルスフォニウム・トリフロロメタンスルホン酸、オニウム塩、トリフェニルスルフォニウムヘキサアンチモン、ジスルフォニルジアゾメタンから選ばれた一つを使用することができる。

【0017】本発明においては、前記ベース樹脂樹脂としては重量平均分子量8,000~30,000のt-BOC基を保護基とするポリヒドロキシステレン樹脂が使用されるが、これに重量平均分子量400~6,000のt-BOC基を保護基とするポリヒドロキシステレン樹脂を混合して使用することによりさらに解像性を向上できる。

【0018】本発明の化学増幅系レジストは、レジスト

パターンがT型形状になることを防止し、解像性を向上させるため、化学増幅系ポジレジストにフタル酸誘導体系可塑剤が添加される。前記可塑剤は分子間凝集力の大きい高分子鎖に入り込み、凝集力を弱めて可塑性を与えるので、添加された高分子の加工性が改善される。具体的には、化学増幅系ポジレジストの高露光領域の溶解速度を大きくすることができ、未露光部の溶解速度を小さくしすぎることなく、溶解コントラストを大きくすることができる。未露光部の溶解速度が小さすぎないため、表面難溶化層の形成を抑え、レジストパターンがT型形状になることを防止できる。またフタル酸誘導体系可塑剤にはベンゼン環が含まれているため、化学増幅系ポジレジストのドライエッチング耐性を向上させることができる。

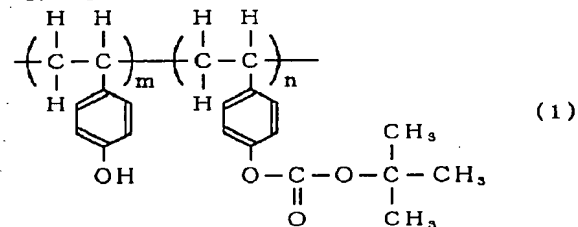
【0019】

【発明の実施の形態】次に、本発明の第1の実施の形態について詳細に説明する。

【0020】本実施の形態の化学増幅系ポジレジストは下記の式1で表されるt-BOC基を持つ重量平均分子量は8,000~30,000のポリヒドロキシステレン樹脂からなるベース樹脂、式2で表される光酸発生剤と式3で表されるフタル酸誘導体からなる可塑剤から構成される。

【0021】

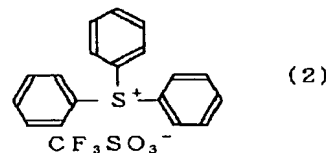
【化3】



【0022】(上式1中、m、nは正の整数で、樹脂の分子量によって決まる定数である)。

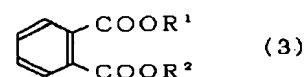
【0023】

【化4】



【0024】

【化5】



【0025】上式3中のR¹、R²は直鎖または分岐アルキル基であり、ベース樹脂との相溶性からアルキル基の好ましい炭素数は1~11である。なお、R¹、R²は同

じものでも異なってもよい。

【0026】式2で示した光酸発生剤はトリフェニルスフォニウム・トリフロロメタンスルホン酸であるが、その他にオニウム塩、トリフェニルスルフォニウムヘキサアンチモネンやジスルフォニルジアゾメタン等の従来の化学増幅系レジストに使用されている光酸発生剤も使用できる。

【0027】化学増幅系ポジレジストの好ましい組成は、上記のベース樹脂100重量部に対して光酸発生剤1~10重量部、可塑剤1~10重量部である。可塑剤の添加量がベース樹脂100重量部に対して1重量部より小さい場合は溶解促進効果は少なく、また添加量が10重量部を越えると以上と多い場合はレジストパターンの耐熱性が劣化するため、この範囲内で添加量を選ぶことが望ましい。

【0028】次に、本発明の第2の実施の形態の化学増幅系ポジレジストについて説明する。

【0029】本実施の形態では、ベース樹脂として上記の第1の実施の形態の式1で表されるベース樹脂100重量部に対して重量平均分子量400~6,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂を5~20重量部添加した。光酸発生剤およびフタル酸誘導体系可塑剤は上記の第1の実施の形態と同様なものを使用できる。

【0030】本実施の形態ではさらに重量平均分子量400~6,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂とフタル酸誘導体系の可塑剤の相乗作用により、上記の第1の実施の形態よりもレジストのパターン解像性を向上できる効果が得られる。

【0031】(実施例1) 重量平均分子量20,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂(ベース樹脂)100重量部とトリフェニルスフォニウム・トリフロロスフォニルメタンの光酸発生剤5重量部にフタル酸誘導体系可塑剤としてフタル酸ジブチルを5重量部を溶剤プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させて液状レジストAを調整した。これをシリコンウェハー上に約0.7μmスピンコートし、これにKrFエキシマレーザー光(248nm)をマスクを使用して露光した。

【0032】図1は液状レジストAのKrFエキシマレーザー光による露光部のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の現像液に対する溶解速度特性である。比較例として従来のt-BOC基ポリヒドロキシスチレン樹脂系ポジレジストの露光部のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の現像液に対する溶解速度特性を図3に示す。

【0033】本発明の液状レジストAは図3の従来のレジストと比較してフタル酸ジブチルの添加により、溶解速度が大きくなることが確認された。このとき露光部(露光量50mJ/cm²の場合)と未露光部の溶解コ

ントラストは約20,000で、図2に示すようなウェハー201上に矩形なレジストパターン202を得ることができた。

【0034】(実施例2) 重量平均分子量20,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂(ベース樹脂)100重量部、重量平均分子量2,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂(ベース樹脂)20重量部とトリフェニルスフォニウム・トリフロロスフォニルメタンの光酸発生剤5重量部にフタル酸誘導体系可塑剤としてフタル酸ジブチルを5重量部を溶剤プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させて液状レジストBを調整した。これをシリコンウェハー上に約0.7μmスピンコートし、これにKrFエキシマレーザー光(248nm)をマスクを使用して露光した。

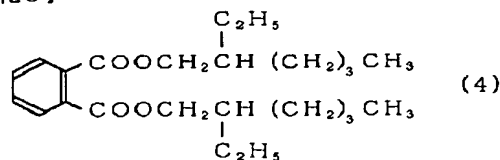
【0035】液状レジストBのKrFエキシマレーザー光による露光部のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の現像液に対する溶解速度特性を測定したところ実施例1と同様に優れた溶解速度特性が得られた。

【0036】(実施例3) 重量平均分子量20,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂(ベース樹脂)100重量部とトリフェニルスフォニウム・トリフロロスフォニルメタンの光酸発生剤5重量部にフタル酸誘導体系可塑剤として下記式4で表されるフタル酸ジノクチルを5重量部を溶剤プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させて液状レジストCを調整した。これをシリコンウェハー上に約0.7μmスピンコートし、これにKrFエキシマレーザー光(248nm)をマスクを使用して露光した。

【0037】液状レジストCのKrFエキシマレーザー光による露光部のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の現像液に対する溶解速度特性を測定したところ上記の実施例1、実施例2と同様に優れた溶解速度特性が得られた。

【0038】

【化6】



【0039】(実施例4) 重量平均分子量20,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂(ベース樹脂)100重量部、重量平均分子量2,000のt-BOC基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂(ベース樹脂)20重量部とトリフェニルスフォニウム・トリフロロスフォニルメタンの光酸発生剤5重量部にフタル

酸誘導体系可塑剤としてフタル酸ジドデシルを5重量部を溶剤プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させて液状レジストDを調整した。これをシリコンウェハー上に約0.7 μ mスピンコートし、これにKrFエキシマレーザー光(248nm)をマスクを使用して露光した。

【0040】液状レジストDのKrFエキシマレーザー光による露光部のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の現像液に対する溶解速度特性を測定したところ上記実施例1～3と同様に優れた溶解速度特性が得られた。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明は α -BOC基を保護基とするポリヒドロキシスチレン樹脂のベース樹脂と光酸発生剤とから成る化学増幅系ポジ型レジストにおいて、フタル酸誘導体を可塑剤として添加することによって次のような効果を得ることができる。

(1) レジストパターンがT型形状になることを防止し、解像性を10%以上向上させることができる。

10

* (2) 添加するフタル酸誘導体の種類、添加量を適当に選ぶことにより、露光部の溶解速度を大きくすることができ、レジストの解像性に最も影響を与える溶解コントラストを大きくすることができ、解像性を向上させることができる。

(3) 矩形なレジストパターンが得られるため、寸法精度を10%以上向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態の化学増幅系ポジレジスト露光部のTMAHに対する溶解速度特性である。

【図2】本発明の第1の実施の形態の化学増幅系ポジレジストのパターニング後の形状を示す断面図である。

【図3】従来の化学増幅系ポジレジスト露光部のTMAHに対する溶解速度特性である。

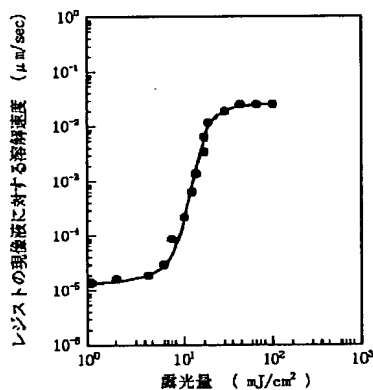
【図4】従来の化学増幅系ポジレジストのパターニング後の形状を示す断面図である。

【符号の説明】

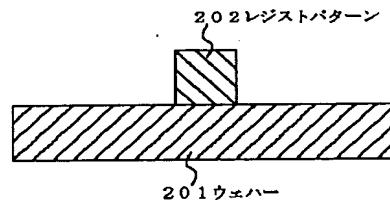
201、401 ウェハー

202、402 レジストパターン

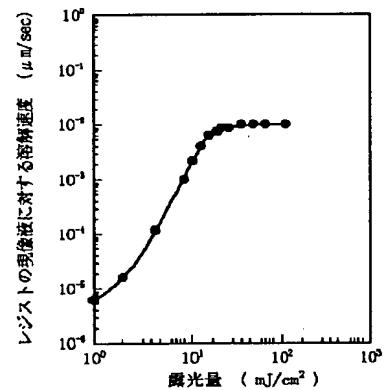
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

